

挥发性有机物与阳离子表面活性剂溶液间气液平衡关系*

李英杰 田森林** 莫虹 宁平

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650093)

摘 要 研究了挥发性化合物 (VOCs) 甲苯与典型阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 溶液间气液平衡关系. 结果表明, CTMAB 对甲苯气液平衡影响显著, 可明显降低甲苯表观亨利系数 (H_c), 抑制甲苯挥发; H_c 随 CTMAB 浓度的增加而降低, CTMAB 浓度 $X < CMC$ 时, H_c 随 X 缓慢减小, 抑制甲苯挥发能力相对较弱; $X > CMC$ 时, 亨利系数随 X 降低较快, 抑制甲苯挥发能力较强. 推导并验证了 H_c 与 X 之间定量关系式: $H_c = H / (1 + K(X - CMC))$, H_c 计算值与实验值间相关系数 $R = 0.91$. 温度对 H_c 影响显著, H_c 随温度 (T) 的升高而增大, H_c 与 $1/T$ 呈线性关系.

关键词 挥发性有机物, 阳离子表面活性剂, 气液平衡, 表观亨利系数.

甲苯等挥发性有机物 (VOCs) 在环境中跨介质迁移的挥发过程受共存物质的影响较大. 表面活性剂的大量使用一方面直接造成环境污染, 另外由于表面活性剂具有降低界面张力的特性, 对 VOCs 的气-液传质等过程也会产生重要影响^[1]. VOCs 在气液界面间的传质过程及机理已得到充分研究, 而表面活性剂共存条件下的气液平衡关系则尚未清楚. 基于表面活性剂对有机污染物增溶、洗脱等作用的化学修复技术 (SER) 是有机污染土壤、地下水最有应用前景的修复技术之一^[2-6]. SER 技术应用于 VOCs 污染修复时, 增溶、洗脱、洗脱液再生等过程中污染物的气液平衡关系是需要考虑的重要因素^[7, 8].

本文以甲苯为目标化合物, 研究环境中普遍存在且 SER 技术常用的阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 对甲苯气液平衡关系的影响规律以及温度对亨利系数的影响, 为研究 VOCs 在环境中的迁移过程以及 SER 技术在 VOCs 污染修复中的应用提供理论依据.

1 实验部分

1.1 表面张力与增溶作用的测定

准确称取 1.8200 mg CTMAB, 配制 5 mmol L⁻¹ 标液, 将其稀释成一系列浓度 CTMAB 溶液, 每个浓度设 3 个平行样, 采用滴体积法测定表面张力^[9]; 配制一系列 CTMAB 溶液, 移取 25 mL CTMAB 溶液于 50 mL Corex 离心管中, 在 120 r·min⁻¹ 和 30℃ 条件下, 于恒温振荡器中恒温振荡 48 h, 然后, 在 5000 r·min⁻¹ 和 30℃ 条件下, 离心 1 h, 取下层清液, 采用 UV2100 紫外分光光度计 (UNICO, 美国) 测定甲苯浓度, 吸收波长 271 nm.

1.2 气液平衡时间的确定

室温下, 将 25 μL 甲苯准确移入 250 mL 容量瓶中, 用封口膜密封, 充分溶解; 然后分别移取 10 mL 溶液于 40 mL 顶空瓶中, 在 30℃ 和 120 r·min⁻¹ 条件下, 使甲苯在气液相的分配逐渐达到平衡. 每隔 30 min 测定一次甲苯在液相中的浓度, 当浓度没有明显变化时, 即认为体系达到平衡, 每组实验平行测 3 次. 检测条件为: 10 mm 石英比色皿, 吸收波长为 271 nm, 结果表明, 体系振荡 4 h 即可达到平衡.

1.3 表观亨利系数 (H_c) 与 CTMAB 浓度关系曲线的测定

准确称取 1.8223 mg (5 mmol) CTMAB 配制标准溶液, 并将其稀释为 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5 mmol L⁻¹ 一系列溶液, 每个浓度设 3 个平行样, 移取 50 mL 不同浓度的 CTMAB 溶液于 250 mL 顶空瓶中; 准确移取 5 μL 甲苯到顶空瓶中, 用封口膜密封; 在温度分别为 30℃, 35℃ 及

2008 年 10 月 28 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (20607008); 云南省教育厅科学研究基金资助项目 (07Y11138); 云南省中青年学术带头人后备人才培养经费 (2007PY01-08). ** 通讯联系人, 电话: 0871-6152985, E-mail: tiansenli@yahoo.com.cn

40℃以 120 r·min⁻¹振荡 5 h, 此时甲苯在气液相中的分配已达到平衡状态, 然后分别测定甲苯在不同浓度 (CTMAB) 溶液中的 H_c 。其中顶空瓶中甲苯的气相浓度与液相浓度分别通过气相色谱法 (Znose 4200型便携式气相色谱, Electronic Sensor Technology 美国) 与紫外分光光度法进行测定。

1.4 H_c 与温度关系曲线的测定

在 250ml 顶空瓶中移入 1mmol·l⁻¹ CTMAB 溶液 50ml, 再加入 5μl 甲苯, 每组设置 3 个平行样, 分别在 25℃, 30℃, 35℃和 40℃条件下恒温振荡 5h, 测定溶液中甲苯的 H_c , 绘制 H_c 与温度关系曲线。

2 结果与讨论

2.1 CTMAB 表面张力与增溶作用

30℃条件下, CTMAB 的表面张力曲线如图 1 所示。由图 1 可知, 表面张力随 CTMAB 浓度增加而降低, 在浓度为 1.2 mmol·l⁻¹ 时, 该曲线出现明显转折, 由此可得 CTMAB 临界胶束浓度 (CMC) 为 1.2 mmol·l⁻¹。图 2 为 CTMAB 增溶甲苯曲线, 增溶作用的强弱可用摩尔增溶比 (MSR)^[10] 表示:

$$MSR = \frac{S_w^* - S_w}{C_{surf} - CMC} \quad (1)$$

式中: S_w^* 为甲苯在 CTMAB 中的表观溶解度 (mg·l⁻¹), S_w 为甲苯在水中溶解度 (mg·l⁻¹), C_{surf} 为 CTMAB 浓度 (mg·l⁻¹)。由图 2 可得, 在 CMC 以下, 溶液中的 CTMAB 是以单体形式存在, 增溶作用较弱, 因而斜率较低; 当浓度大于 CMC 时, CTMAB 大部分是以胶束的形式存在, 增溶作用明显, 抑制甲苯挥发的能力也较强, 因而甲苯在气相中的浓度较低, 由式 (2) 可知, 甲苯的表观亨利系数随之减小。胶束与水相间的分配系数 K_{mc} ^[10] 表示为:

$$K_{mc} = \frac{X_{mc}}{X_{aq}} = \frac{MSR}{(1 + MSR) S_{cmc} V_w} \quad (2)$$

式中, X_m 和 X_{aq} 分别为甲苯在胶束和水相中的浓度 (mg·l⁻¹), S_{cmc} 为临界胶束浓度的表观溶解度 (mg·l⁻¹), V_w 是水的摩尔体积 (0.01805 L·mol⁻¹)。由式 (2) 可知, 表面活性剂一定, MSR 是影响胶束分配的惟一参数, 因而胶束分配能力随 MSR 值的增加而增强。表现亨利系数与表面活性剂浓度的关系见式 (3)。

$$H_c = \frac{H}{1 + K(X - CMC)} \quad (\text{其中, } H = C_g / C_{aq}) \quad (3)$$

式中, C_g 为甲苯气相浓度 (mg·l⁻¹), K 为表面活性剂与溶剂间线性分配系数, 可由式 (2) 确定, X 为表面活性剂浓度 (mg·l⁻¹)。从式 (3) 可知, K_{mc} 对甲苯的表观亨利系数有显著影响, 当 K_{mc} 较大, 相应的 H_c 会减小, 因而甲苯的挥发能力会减弱, 由此可知, K_{mc} 越大, 表面活性剂的增溶作用就越明显, 相应表观亨利系数随之降低。

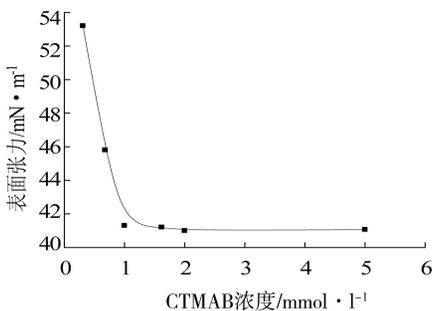


图 1 CTMAB 的表面张力曲线

Fig 1 Plot of surface tension for CTMAB

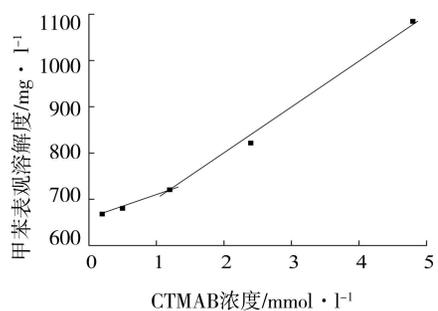


图 2 CTMAB 浓度与甲苯表观溶解度增溶曲线

Fig 2 Apparent toluene water solubility vs. the concentration of CTMAB

2.2 甲苯表观亨利系数与 CTMAB 浓度之间的关系

在 30℃, 35℃及 40℃条件下纯水的亨利系数的值依次为 0.252, 0.343和 0.424。由此可知, 温度对亨利系数影响明显。不同温度下甲苯的气液平衡关系以及 30℃时甲苯表现亨利系数与 CTMAB 浓度的理论关系曲线如图 3、4 所示。由图 3 可知, 在 30℃测定的亨利系数与理论值基本吻合, 由式 (3) 计算所得 H_c 值与实验值的相关系数为 0.91, 说明甲苯气液平衡关系通过公式 (3) 拟合是可行的。

由图 4 可知, 在 CTMAB 浓度一定条件下, 温度越高, 甲苯的挥发能力则越强, 相应的 H_c 也越大; 而温度一定的情况下, H_c 随着 CTMAB 的浓度增大而减小。当溶液浓度大于 CMC 时, 溶液中的 CTMAB 单体聚集为胶束, 在溶液内部形成更大的疏水区域, 增溶甲苯的能力就越强, 因而具有较强的抑制甲苯挥发的作用, 而浓度在 CMC 以下时, 由于溶液中 CTMAB 是以单体形式存在, 增溶作用较低, 抑制甲苯挥发能力随之减弱。温度不变, H_c 与 CTMAB 浓度关系曲线在 CMC 附近有较为明显的变化, 在 CMC 以上, H_c 随浓度变化较快, 而在 CMC 以下, H_c 变化不显著。该趋势也可由 CTMAB 的表面张力曲线阐述, 当达到 CMC 后胶束形成, 单体浓度不变; 增溶主要是胶束起作用, 气液平衡关系是由于增溶引起的甲苯气液浓度变化。因此, CMC 是甲苯气液平衡关系的转折点。

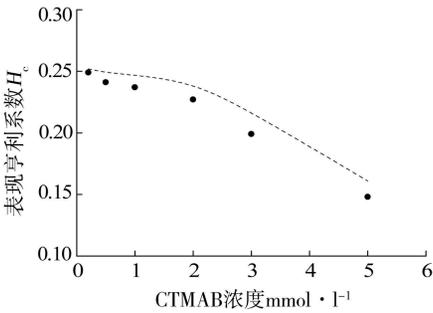


图 3 甲苯表现亨利系数计算值与实验值的比较

●实验值, ...计算值

Fig 3 Comparison of H_c for toluene in water measured in the experiment with those in calculation

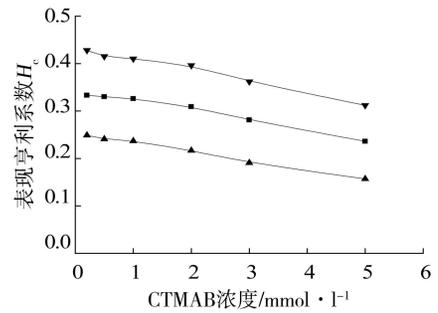


图 4 不同温度下甲苯亨利系数与 CTMAB 浓度关系

▲ 30℃, ■ 35℃, ● 40℃

Fig 4 Impact of toluene on the response of H_c to CTMAB concentration at different temperature

2.3 表现亨利系数与温度的关系

测定了 25℃, 30℃, 35℃和 40℃条件下, CTMAB 浓度分别为 0, 0.5 和 5 mmol · l⁻¹ 时甲苯的表现亨利系数如 (图 5)。由图 5 可知, 温度升高, 甲苯的挥发速率加快, 气相中甲苯的浓度会变高, 因而 H_c 不断增加, 而且 H_c 与 $1/T$ 呈现良好的线性关系。温度与亨利系数的关系可用 Van't Hoff 等式^[11] 来描述: $\ln H_c = A - B/T$ 。

图 5 可见, 温度升高, 相应 H_c 也随之增大, 这是由于温度升高, 甲苯越容易挥发, 造成液相中甲苯含量降低, 气相中甲苯含量增加, 因而 H_c 变大; 当 CTMAB 浓度为 5 mmol · l⁻¹ 时, 其相应的 H_c 要比溶液浓度为 0.5 mmol · l⁻¹ 时低很多, 这说明高浓度表面活性剂对甲苯的增溶能力强, 进而抑制甲苯挥发的作用就越明显。在 CTMAB 浓度分别为 0, 0.5 和 5 mmol · l⁻¹ 时, 相应线性相关系数达到 98.2%, 99.1% 和 99%; 当甲苯在纯水中达到气液平衡时, A 与 B 值分别为 15.67 和 5152, 而当 CTMAB 浓度达到 5 mmol · l⁻¹ 时, A 与 B 值分别为 17.56 和 5378, 依次增加 11.7% 和 4.4%。

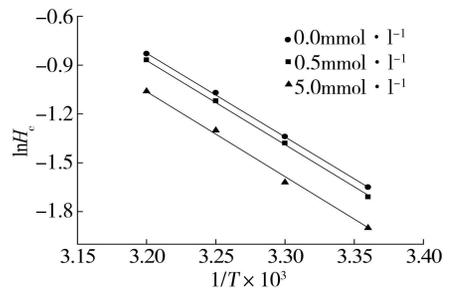


图 5 不同 CTMAB 浓度下表现亨利系数与温度关系

Fig 5 Plot of the variation of H_c for toluene with temperature for various CTMAB concentrations

3 结论

CTMAB 浓度大于 CMC 时, 体系抑制甲苯挥发的能力较为明显, 而在 CMC 以下, 效果不明显;

CTMAB抑制甲苯挥发主要由于胶束的大量形成, 体系中疏水区域增大, 增溶甲苯的能力加强. 实验证实, H_c 与CTMAB浓度关系可用 $H_c = H / (1 + K(X - CMC))$ 定量表示; 表面张力曲线、增溶曲线及表观亨利系数曲线在CMC附近均出现折点. 温度对甲苯 H_c 影响明显, 而且两者有良好的线性关系, 因此可以确定CTMAB体系在不同温度下的甲苯 H_c .

参 考 文 献

- [1] Butterfield M T, Agbaria R A, Wamer I M, Extraction of Volatile PAHs from Air by Use of Solid Cyclodextrin [J] . *Analytical Chemistry*, 1996, **68** (7) : 1187—1190
- [2] Zhou M, Rhue R D, Screening Commercial Surfactants Suitable for Remediating DNAPL Source Zones by Solubilization [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 1985—1990
- [3] Pennell K D, Jin M, Abrisola L M et al., Surfactant-Enhanced Remediation of Soil Columns Contaminated by Residual Tetrachloroethylene [J] . *Journal of Contaminant Hydrology*, 1994, **16**: 35—53
- [4] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F, Surfactant-Enhanced Remediation of Contaminated Soil—a Review [J] . *Eng. Geol.*, 2001, **60**: 371—380
- [5] Schaerlaekens J, Cameliet J, Feyen J, Multi-Objective Optimization of the Setup of a Surfactant-Enhanced DNAPL Remediation [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39** (7) : 2327—2333
- [6] 余海粟, 朱利中, 混合表面活性剂对菲和芘的增溶作用 [J] . 环境化学, 2004, **23** (5) : 485—489
- [7] Brennan R A, Nimalkhandan N, Speece R E, Comparison of Predictive Methods for Henry's Law Coefficients of Organic Chemicals [J] . *Water Res.*, 1998, **32**: 1901—1911
- [8] Zhang C, Zheng G, Nichols C M, Micellar Partitioning and Its Effects on Henry's Law Constants of Chlorinated Solvents in Anionic and Nonionic Surfactant Solutions [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**: 208—214
- [9] 朱王步瑶, 赵国玺, 液体表(界)面张力的测定 [J] . 化学通报, 1981, **6**: 341
- [10] Edwards D A, Luthy R G, Liu Z B, Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**: 127—133
- [11] Gossett J M, Measurement of Henry's Law Constants for C_1 and C_2 Chlorinated Hydrocarbons [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 1987, **21**: 202—208

RELATIONSHIP OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM BETWEEN VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AND CATION SURFACTANT SOLUTIONS

LI Ying-jie TIAN Sen-lin MO Hong NING Ping

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

ABSTRACT

Effect of typical cation surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB), on the accurate relation of the vapor-liquid partitioning of volatile organic compounds (VOCs)—toluene was studied. The results showed that vapor-liquid equilibrium of toluene changed obviously and the apparent Henry's constant (H_c) reduced significantly with CTMAB concentrations. The H_c decreased with increasing CTMAB concentrations. The H_c changed slowly and the restraining ability of CTMAB was weaker below the CMC of CTMAB. While the CTMAB concentrations exceeded its CMC, the H_c changed rapidly and the restraining ability of CTMAB was stronger. The relationship between H_c and X was validated through the equation $H_c = H / (1 + K(X - CMC))$, the value of the correlation coefficient was 0.91 between the calculated and determined values of H_c , which indicated that the relationship between H_c and X were described well by the equation. Influence of temperature on H_c was obvious. When the temperature increased, following the H_c enhanced, and there was well linear relationship between H_c and $1/T$.

Keywords volatile organic compounds; cation surfactant; vapor-liquid equilibrium; apparent Henry's constant